

506,530

Rec'd PCT/FTC 03 SEP 2004

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 9 月 12 日 (12.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/075378 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/86, 8/12
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02201
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 27 日 (27.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-57062 2002 年 3 月 4 日 (04.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP). 関西電力株式会社 (THE KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 3 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 駒田 紀一 (KOMADA, Norikazu) [JP/JP]; 〒311-0102 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2-1 4 三菱マテリアル株式会社

総合研究所那珂研究センター内 Ibaraki (JP). 星野 孝二 (HOSHINO, Koji) [JP/JP]; 〒311-0102 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2-1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内 Ibaraki (JP). 足立 和則 (ADACHI, Kazunori) [JP/JP]; 〒311-0102 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2-1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内 Ibaraki (JP). 細井 敬 (HOSOI, Kei) [JP/JP]; 〒311-0102 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2-1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内 Ibaraki (JP). 稲垣 亨 (INAGAKI, Toru) [JP/JP]; 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 3 番 2 2 号 関西電力株式会社内 Osaka (JP). 吉田 洋之 (YOSHIDA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 3 番 2 2 号 関西電力株式会社内 Osaka (JP). 佐々木 常久 (SASAKI, Tsunehisa) [JP/JP]; 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 3 番 2 2 号 関西電力株式会社内 Osaka (JP).

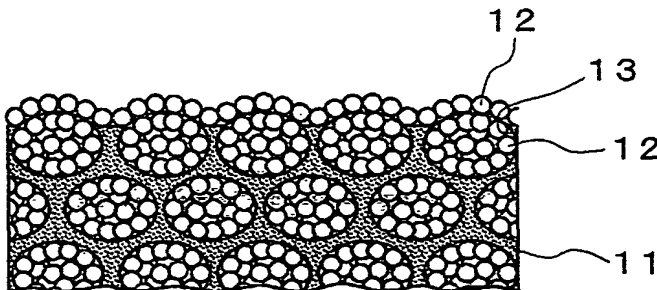
(74) 代理人: 清水 千春, 外 (SHIMIZU, Chiharu et al.); 〒104-0061 東京都中央区銀座 8 丁目 1 6 番 1 3 号 中銀・城山ビル 4 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOR SOLID OXIDE TYPE FUEL CELL AND SOLID OXIDE TYPE FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体酸化物型燃料電池の電極および固体酸化物型燃料電池



(57) Abstract: An electrode for a solid oxide type fuel cell, characterized by having a skeleton (11) composed of a three-dimensional net-like-structure porous sintered body consisting of an oxide ion conductive material and/or an oxide ion mixed conductive material, particles (12) each consisting of an electron conductive material and/or an oxide ion mixed conductive material being deposited on the surface of this skeleton, the particles being filled into and baked to the insides of cavities (13) in the porous sintered body. This electrode has significantly improved electrode characteristics, and significantly reduced thermal impact and thermal strain. This electrode is preferably used in a configuration of

being formed integrally with an electrolyte on one or both surfaces of a solid electrolyte layer dense in oxide ion conductivity.

(57) 要約: 酸化物イオン伝導性材料および/または酸化物イオン混合伝導性材料からなる三次元網状構造の多孔質焼結体から構成された骨格 (11) を有し、この骨格の表面に電子伝導性材料および/または酸化物イオン混合伝導性材料からなる粒子 (12) が付着していると共に、前記多孔質焼結体の空間内部 (13) に前記粒子が充填された状態で焼き付けられていることを特徴とする固体酸化物型燃料電池の電極である。この電極は電極特性が大幅に向上し、熱衝撃や熱歪みが著しく減少する。この電極は、酸化物イオン伝導性の緻密な固体電解質層の片面または両面に、電解質と一体に形成された形態で使用する方が好ましい。



WO 03/075378 A1



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI

特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

固体酸化物型燃料電池の電極および固体酸化物型燃料電池

技 術 分 野

本発明は、固体電解質型燃料電池（S O F C）の電極、および、その電極を用いた固体電解質型燃料電池に関するものである。

背 景 技 術

S O F Cは、円筒型と平板型に大別され、平板型にはパイボウラ型とモノリス（一体）型があるが、いずれも酸化物イオン伝導体からなる固体電解質を電極の空気極（カソード）と燃料極（アノード）との間に挟んだ積層構造を有する。この積層体からなる単セルを、インターコネクタ（セパレータ）を介して接続し、必要によりガス供給用のディストリビュータを電極とインターコネクタとの間に介在させるか、インターコネクタにディストリビュータ構造を付与する。

S O F Cでは、空気極側に酸素（空気）が、燃料極側に燃料ガス（ H_2 、 CO 、 CH_4 等）が供給される。空気極側に供給された酸素は、空気極を通過して固体電解質との界面近傍に到達すると、ここで空気極から電子を受け取って、酸化物イオン（ O^{2-} ）にイオン化される。生成した酸化物イオンは、固体電解質中を燃料極の方向に向かって拡散移動し、燃料極との界面近傍で燃料ガスと反応して、反応生成物（ H_2O 、 CO_2 等）を生じ、燃料極に電子を放出する。この電子を外部に電気として取り出す。

S O F Cの電極反応、例えば、空気極側で起こる酸素分子から酸化物イオンへのイオン化反応（ $1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$ ）は、酸素分

子と電子と酸化物イオンの三者が関与することから、(1) 酸化物イオンを運ぶ固体電解質と、(2) 電子を運ぶ空気極と、(3) 酸素分子を供給する気相 (空気) との三相の界面でしか起こらないといわれている。燃料極側でも同様に、固体電解質と、燃料極と、気相の燃料ガスとの三相界面で電極反応が起こる。従って、三相界面 (これは一次元的であるので、より正確には「三相界面長さ」である) を増大させることが電極反応の円滑な進行に有利であると考えられている。

固体電解質の材料には、酸化物イオン伝導性が高く、空気極側の酸化性雰囲気から燃料極側の還元性雰囲気までの条件下で化学的に安定で、熱衝撃に強いことが求められる。かかる要件を満たす固体電解質材料として従来より使用されているのが、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) である。

一方、電極である空気極と燃料極は、いずれも電子伝導性の高い材料から構成する必要がある。空気極材料は、1000℃前後の高温の酸化性雰囲気中で化学的に安定でなければならぬため、金属は不適當であり、電子伝導性を持つペロブスカイト型酸化物材料が適している。かかる材料の例として、 LaMnO_3 、 LaCoO_3 、 SmCoO_3 、 PrCoO_3 、さらにはこれらの化合物のLa、SmまたはPrの一部をSr、Ca等で置換した固溶体等があるが、熱膨張率がYSZに近い LaMnO_3 またはその固溶体が主に使用されている。燃料極材料は、Ni、Co等の金属、或いはNi-YSZ、Co-YSZ等のサーメットが一般的である。なお、Ni等の金属は、製造時には通常はNiO等の酸化物の形態であるが、燃料電池の運転時に金属に還元される。

固体電解質は、酸化物イオンの移動媒体であると同時に、燃料ガスと空気とを直接接触させないための隔壁としても機能するので、ガス不透過性の緻密な層とする。一方、電極 (空気極と燃料極) は、ガスを透過

させることができるように多孔質の層とする。各層は、溶射法、電気化学的蒸着（EVD）法、スラリーを用いたシート成形法、スクリーン印刷法等により形成される。

上記したように、SOFCの電極（空気極と燃料極）は、多孔質で、且つ三相界面長さが大きいことが求められている。三相界面長さを大きくするため、特開平1-227362号公報には、電極層の電解質に接する部分に細粒が、その他の部分には粗粒が存在するように粒度調整を行うことが提案されている。また、シート成形法を用いる場合、焼結時に熱分解して除去される有機物の粉末（すなわち室温で固体）を増孔剤として添加してシート成形を行うことにより、電極の気孔率を増大させることが知られている（例えば、特開平6-251772号公報、特開平6-206781号公報参照）。

さらに、主に電解質と電極の界面における急激な熱膨張率の変化を避ける目的で、この界面での組成変化をなだらかにした傾斜組成を採用することも、特開平2-278663号公報を初めとして多くの特許公報に記載されている。

しかし、従来の電極材料の粒度調整や増孔剤としての有機粉末の添加といった手段によるSOFCの電極の気孔率の調整は、三相界面長さを十分に大きくすることができず、従って電極反応が制限され、分極が大きくなってSOFCの出力が低下するという問題があった。

また、従来のSOFCは、電極と電解質の材料が異なるため、両者の熱膨張率を完全に一致させることが困難であり、熱歪みが入り易かった。この問題は、上記の界面における傾斜組成により緩和できるが、傾斜組成は熱膨張率を一致させるものではないので根本的な解決策ではない上、傾斜組成層の形成に手間がかかりコスト高となる。

発 明 の 開 示

本発明は上述したごとき問題点を解消することができる、固体酸化物型燃料電池の電極および固体酸化物型燃料電池を提供するものである。

本発明者らは、上述した問題点を解消するため、特開平 8 - 4 9 0 0 2 号公報に開示されている多孔質金属体の製造方法に着目し、この多孔質金属体の製造方法を固体酸化物型燃料電池の電極形成用のセラミック材料に応用することを試みて検討を重ねた結果、特開 2 0 0 0 - 2 0 0 6 1 4 号公報に記載の固体酸化物型燃料電池の電極を発明するに至った。この先願発明の電極は、比表面積の大きい三次元網状構造を持つ多孔質骨格の外表面および気孔の表面に電極材料よりなる粒子を付着させたものから構成するものであり、これにより、電極中の三相界面長さが大幅に増大し、電極特性が著しく向上すると共に、電極の多孔質骨格が非常に大きな比表面積を持つため、熱衝撃および熱歪みに対する緩和作用が働き、電解質との熱膨張率の差による電極の破壊の発生を防ぐことができる。

しかしながら、本発明者らはその後も前記電極特性や熱衝撃に対するさらなる改善を図るべく研究を進め、その結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、酸化物イオン伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる三次元網状構造の多孔質焼結体から構成された骨格を有し、この骨格の表面に電子伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる粒子が付着し、かつ、前記多孔質焼結体の空間内部に前記粒子が充填された状態で焼き付けられていることを特徴とする、固体酸化物型燃料電池の電極である。

好ましくは、この電極は、酸化物イオン伝導性の緻密な固体電解質層の片面または両面に、電解質と一体に形成された形態（本明細書におい

ては、この形態をそれぞれ電極／電解質積層体または電極／電解質／電極積層体と記載する）をとる。

本発明はまた、上記構造の電極からなる空気極および／または燃料極を備えていることを特徴とする固体酸化物型燃料電池である。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係る電極の構造を模式的に示す拡大説明図である。

図 2 は、本発明に係る電極を用いた固体電解質型燃料電池の構造を示す説明図である。

図 3 は、本発明に係る電極を用いた発電セルの構造の実施例を模式的に示す断面図である。

図 4 は、本発明に係る電極を用いた発電セルの構造の別な実施例を模式的に示す断面図である。

図 5 は、本発明に係る電極を用いた発電セルの構造のさらに別な実施例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面に基づいて本発明の実施例を説明する。

図 1 は本発明に係る電極の内部構造を模式的に示す説明図である。

図 1 に示すように、本実施例の電極は、三次元網状構造の多孔質焼結体からなる骨格 1 1 に粒子 1 2 を付着させた構造を備えている。この三次元網状構造の骨格 1 1 は、液体の蒸発による気泡発生により生成した大きな気孔 1 3（すなわち、網状構造の気孔）を有しており、骨格 1 1 の外表面に粒子 1 2 が付着し、かつ、この大きな気孔 1 3 の内部に粒子 1 2 が充填された状態で焼き付けられている。

なお、焼結体内部は骨格 1 1 を構成する粒子間の小さい気孔の集まり

で構成されるが、図示の実施例では作図を簡略化し、その部分は点状に描かれている。

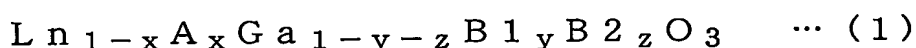
上記構造では、粒子 1 2 が付着した骨格 1 1 の外表面と粒子 1 2 が充填された網状構造内の大きな気孔 1 3 が電極面となる。従って、前記先出願発明（特開 2 0 0 0 - 2 0 0 6 1 4 号公報参照）に比べて、電極の表面積が増大するため三相界面長さも著しく大きくなり、電極特性のさらなる向上が期待できる。また、電極骨格の気孔率が非常に大きいため、熱衝撃および熱歪みに対する緩和作用も大きく、電解質との熱膨張率の差による破壊の発生を防ぐことができる。

電極の骨格 1 1 は、固体電解質に通じる酸化物イオンの通り道になるので、ある程度の酸化物イオン伝導性が必要である。そのため、骨格の材料としては、酸化物イオン伝導性材料および酸化物イオン混合伝導性材料から選ばれた少なくとも 1 種を用いる。

一方、付着粒子 1 2 は、三相界面で酸化物イオンの受渡しに必要な電子の通り道になるので、ある程度の電子伝導性が必要である。そのため、付着粒子は、電子伝導性材料および酸化物イオン混合伝導性材料から選ばれた少なくとも 1 種の材料から構成する。好ましくは、付着粒子の少なくとも一部は電子伝導性材料から構成する。すなわち、付着粒子は電子伝導性材料のみからなるか、または電子伝導性材料と酸化物イオン混合伝導性材料との混合物からなる。

骨格 1 1 に適した材料としてまず挙げられるのは、従来より固体酸化物型燃料電池の固体電解質として使用されてきた酸化物イオン伝導性材料である。すなわち、代表的には、ホタル石型結晶構造を持つイットリア安定化ジルコニア（Y S Z）であるが、燃料電池用の固体電解質として使用できることが知られている他の酸化物イオン伝導性材料も使用することができる。

YSZを凌ぐ導電性を示す酸化物イオン伝導性材料として、次の(1)式で示される組成を持つ、ペロブスカイト型結晶構造のランタンガレート系材料がある。この材料は、固体酸化物型燃料電池の固体電解質として好適な特性を持ち、低温でも高い導電性を示すので、従来の1000℃前後より運転温度を低くした固体酸化物型燃料電池の構築が可能となる。この材料も、本発明における電極の骨格材料として非常に好適である。



式中、

$Ln = La, Ce, Pr, Nd$ 、および Sm の1種もしくは2種以上、好ましくは La および／または Nd 、より好ましくは La ；

$A = Sr, Ca, Ba$ の1種もしくは2種以上、好ましくは Sr ；

$B_1 = Mg, Al, In$ の1種もしくは2種以上、

好ましくは Mg ；

$B_2 = Co, Fe, Ni, Cu$ の1種もしくは2種以上、

好ましくは Co または Fe 、より好ましくは Co ；

$x = 0.05 \sim 0.3$ 、好ましくは $0.10 \sim 0.25$ 、

より好ましくは $0.17 \sim 0.22$ ；

$y = 0.025 \sim 0.29$ 、好ましくは $0.025 \sim 0.17$ 、

より好ましくは $0.09 \sim 0.13$ ；

$z = 0.01 \sim 0.15$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.15$ 、

より好ましくは $0.07 \sim 0.10$ ；

$y + z \leq 0.3$ 、好ましくは $y + z = 0.10 \sim 0.25$ 。

骨格を酸化物イオン混合伝導体から形成する場合、適当な材料として、上記(1)式で示され、式中の Ln 、 A 、 B_1 、 B_2 、および x は上記

の通りであり、 y および z が次の通りである、ペロブスカイト型構造のランタンガレート系材料が挙げられる。

$$y = 0 \sim 0.29, \text{好ましくは } 0.025 \sim 0.17,$$

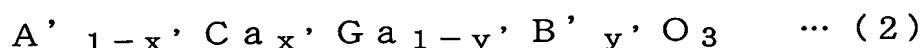
$$\text{より好ましくは } 0.09 \sim 0.13;$$

$$0.15 < z \leq 0.3, \text{好ましくは } 0.15 < z \leq 0.25;$$

$$y + z \leq 0.3, \text{好ましくは } y + z = 0.10 \sim 0.25.$$

すなわち、上記(1)式で示される組成を持つランタンガレート系材料は、 z 値が0.15以下であると、イオン輸率が大きくなって酸化物イオン伝導体となるが、 z 値が0.15を超えるとイオン輸率が低下し、酸化物イオン混合伝導体となる。

骨格材料に適した別の酸化物イオン混合伝導体として、次の(2)式で示される、やはりペロブスカイト型結晶構造の材料がある。



式中、

$A' = 3$ 価イオンの8配位イオン半径が1.05～1.15 Åの1種もしくは2種以上のランタノイド金属；

$B' = Co, Fe, Ni, Cu$ の1種もしくは2種以上、好ましくは Co ；

$$x' = 0.05 \sim 0.3, \text{好ましくは } 0.05 \sim 0.2;$$

$$y' = 0.05 \sim 0.3, \text{好ましくは } 0.08 \sim 0.2.$$

A' で表わされる金属の例は、 Nd, Pr, Sm, Ce, Eu, Gd 等であり、このうち特に好ましいのは Nd である。上記(2)式で示される材料は、(1)式で示される材料よりさらに高い導電性を示すことができる。

電極が燃料極（アノード）である場合、骨格が上記の酸化物イオン混合伝導体からなると、燃料極が曝される還元雰囲気において全導電率が

低下するので好ましくない。電極が空気極（カソード）である場合には、骨格が酸化物イオン混合伝導体であっても上記のような問題はない。従って、空気極の骨格材料は、酸化物イオン伝導体でも酸化物イオン混合伝導体でもよく、その両者の混合物でもよい。

この三次元網状構造を持つ骨格 1 1 の外表面に付着した粒子 1 2 と気孔 1 3 に充填した粒子 1 2 は、電子伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料から構成する。これら粒子 1 2 は、従来より燃料極または空気極に使用されてきた材料から構成することができる。

燃料極の付着粒子の材料としては、 Ni 、 Co 、 $\text{Ce}_{1-m}\text{C}_m\text{O}_2$ （ C は Sm 、 Gd 、 Y 、 Ca の 1 種もしくは 2 種以上、 $m=0\sim 0.4$ ）から選ばれた少なくとも 1 種を使用することができる。このうち、 $\text{Ce}_{1-m}\text{C}_m\text{O}_2$ （ $m=0$ の場合は CeO_2 である）は酸化物イオン混合伝導体であり、金属は当然ながら電子伝導体である。好ましいのは、 Ni と Co から選ばれた少なくとも 1 種の金属（好ましくは Ni ）と、 $\text{Ce}_{1-m}\text{C}_m\text{O}_2$ との混合物である。

空気極の付着粒子の材料としては、電子伝導性材料または酸化物イオン混合伝導性材料である、 LaMnO_3 系、 LaCoO_3 系、 SmCoO_3 系、 PrCoO_3 系の少なくとも 1 種の材料を使用できる。ここで、例えば、 LaMnO_3 系材料とは、 La または Mn の一部を他の金属で置換した材料も含む意味であり、残りの材料についても同様である。例えば、従来から知られている La の一部を Sr および／または Ca で置換した材料も使用できる。

固体酸化物型燃料電池の電極は固体電解質層と一体化した形態で使用される。本発明に係る三次元網状構造の多孔質焼結体に電極材料の粒子を付着してなる電極は、焼結前の熱圧着または焼結した電極への電解質材料の溶射といった方法で、電解質材料と一体化することができる。

電極を固体電解質と一体化させた場合に問題となる、電極／電解質の界面での熱歪みを解消ないし最小限にするため、電極の骨格を、固体電解質層と同一または同系の材料から構成しても良い。同系の材料とは、主成分と結晶構造が同じ材料を意味する。

例えば、固体電解質が Y S Z の場合には、電極の骨格も Y S Z から構成することができる。また、固体電解質が、上記（１）式で示される酸化物イオン伝導体（すなわち z 値が 0.15 以下）からなる場合には、電極の骨格も、これと同じ酸化物イオン伝導体から構成するか、あるいは同系の酸化物イオン混合伝導体である上記（１）式における z 値が 0.15 より大きい材料、を使用することができる。また、上記（２）式で示される化合物も、ペロブスカイト型構造の希土類ガレート系という点で共通する同系材料であるので、電極骨格として十分に使用できる。

このように電極の大部分を占める骨格の材料を固体電解質の材料と同一または同系の材料とすると、電極／電解質の界面での熱歪みの問題を解消または著しく軽減することができる。しかし、本発明では、電極の骨格が大きな表面積を持つ三次元網状構造となっており、この構造が熱衝撃や熱応力に対して緩和作用を示すので、電解質と電極骨格が異質の材料であっても、両者の熱膨張率の差による破壊の発生は起こりにくい。

次に、図 2 に基づいて本発明が適用された平板型固体電解質型燃料電池の構成を説明する。

図 2 中、符号 1 は燃料電池スタックを示し、固体電解質層 2 の両面に燃料極層 3 と空気極層 4 を配した発電セル 5 と、燃料極層 3 の外側の燃料極集電体 6 と、空気極層 4 の外側の空気極集電体 7 と、各集電体 6、7 の外側のセパレータ 8 を順番に積層した構造を有する。

また 燃料電池スタック 1 の側方には、各セパレータ 8 の燃料通路 21 に接続管 23 を通して燃料ガスを供給する燃料用マニホールド 25 と、

各セパレータ 8 の酸化剤通路 2 2 に接続管 2 4 を通して酸化剤ガスを供給する酸化剤用マニホールド 2 6 とが、発電セル 5 の積層方向に延在して設けられている。

図 3 ～図 5 は、図 2 に示した固体電解質型燃料電池の発電セル 5 部分の内部構造の各種実施例を示している。図中、符号 4 は空気極、符号 2 は固体電解質層、符号 3 は燃料極である。

ここで、図 3 は本発明の電極を燃料極 3 として用いた実施例を示し、図 4 は同本発明の電極を空気極 4 として用いた実施例を示し、図 5 は本発明の電極を燃料極 3 と空気極 4 に用いた実施例を示している。

いずれの構成においても、電極特性を大幅に向上し、かつ、熱衝撃や熱歪みを著しく減少した固体酸化物型燃料電池を実現することができる。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明に係る固体酸化物型燃料電池の電極は、比表面積の大きい三次元網状構造を持つ多孔質焼結体（骨格）の表面に電極材料の粒子を付着させ、かつ、この多孔質焼結体の空間内部に電極材料の粒子を充填し焼き付けた構成を有しているため、電極中の三相界面長さが大幅に増大し、電極特性が著しく向上する。

また、電極の多孔質骨格が非常に大きな比表面積を持つため、熱衝撃および熱歪みに対する緩和作用が働き、電解質との熱膨張率の差による電極の破壊の発生を防ぐことができる。

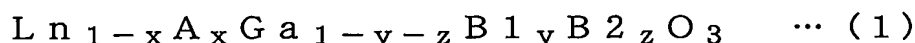
さらに、電極の多孔質骨格を電解質と同じ材料から作製することができ、その場合には電解質との熱膨張率の差がなくなり、熱歪みの発生そのものを解消することができる。

係る電極を用いることにより、出力特性と信頼性が大幅に向上した固体酸化物型燃料電池を実現することが可能となる。

請求の範囲

1. 酸化物イオン伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる三次元網状構造の多孔質焼結体から構成された骨格を有し、当該骨格の表面に電子伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる粒子が付着し、かつ、前記多孔質焼結体の空間内部に前記粒子が充填された状態で焼き付けられていることを特徴とする固体酸化物型燃料電池の電極。

2. 前記多孔質焼結体が次式で示される組成を持つ材料からなることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の固体酸化物型燃料電池の電極：



式中、

$L n = L a, C e, P r, N d$ 、および $S m$ の 1 種もしくは 2 種以上；

$A = S r, C a, B a$ の 1 種もしくは 2 種以上；

$B_1 = M g, A l, I n$ の 1 種もしくは 2 種以上；

$B_2 = C o, F e, N i, C u$ の 1 種もしくは 2 種以上；

$x = 0.05 \sim 0.3$ ；

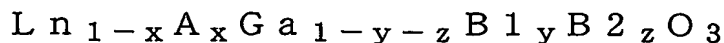
$y = 0.025 \sim 0.29$ ；

$z = 0.01 \sim 0.15$ ；

$y + z \leq 0.3$ 。

3. 前記多孔質焼結体がイットリア安定化ジルコニアからなることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の固体酸化物型燃料電池の電極。

4. 前記多孔質焼結体が次式で示される組成を持つ材料からなり、電極が空気極である、請求の範囲1に記載の固体酸化物型燃料電池の電極：



式中、

$L n = L a、C e、P r、N d、$ および $S m$ の1種もしくは2種以上；

$A = S r、C a、B a$ の1種もしくは2種以上；

$B_1 = M g、A l、I n$ の1種もしくは2種以上；

$B_2 = C o、F e、N i、C u$ の1種もしくは2種以上；

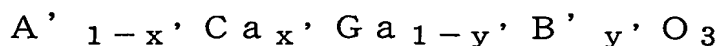
$x = 0.05 \sim 0.3$ ；

$y = 0 \sim 0.29$ ；

$0.15 < z \leq 0.3$ ；

$y + z \leq 0.3$ 。

5. 前記多孔質焼結体が次式で示される組成を持つ材料からなり、電極が空気極である、請求の範囲1に記載の固体酸化物型燃料電池の電極：



式中、

$A' = 3$ 価イオンの8配位イオン半径が $1.05 \sim 1.15 \text{ \AA}$ の1種もしくは2種以上のランタノイド金属；

$B' = C o、F e、N i、C u$ の1種もしくは2種以上；

$x' = 0.05 \sim 0.3$ ；

$y' = 0.05 \sim 0.3$ 。

6. 前記粒子が、 Ni 、 Co 、 $\text{Ce}_{1-m}\text{Co}_m\text{O}_2$ （ C は Sm 、 Gd 、 Y 、 Ca の1種もしくは2種以上、 $m=0\sim0.4$ ）の少なくとも1種を含み、電極が燃料極である、請求の範囲1から3のいずれかに記載の固体酸化物型燃料電池の電極。

7. 前記粒子が、 LaMnO_3 系、 LaCoO_3 系、 SmCoO_3 系、および PrCoO_3 系の少なくとも1種の材料からなり、電極が空気極である、請求の範囲1から5のいずれかに記載の固体酸化物型燃料電池の電極。

8. 酸化物イオン伝導性の緻密な固体電解質層の片面に、請求の範囲1から7のいずれかに記載の電極が一体に形成されていることを特徴とする固体酸化物型燃料電池の電極／電解質積層体。

9. 酸化物イオン伝導性の緻密な固体電解質層の両面に、請求の範囲1から3のいずれかに記載の電極が一体に形成されていることを特徴とする固体酸化物型燃料電池の電極／電解質積層体。

10. 酸化物イオン伝導性の緻密な固体電解質層の片面に、請求の範囲1から5のいずれかまたは請求の範囲7に記載の電極が一体に形成され、他面に請求の範囲1から3のいずれかまたは請求の範囲6に記載の電極が一体に形成されていることを特徴とする固体酸化物型燃料電池の電極／電解質積層体。

11. 電極の骨格と固体電解質層とが、同一または同系の材料から形成されていることを特徴とする請求の範囲8から10までのいずれ

かに記載の電極／電解質積層体。

12. 請求の範囲1から7までのいずれかに記載の電極からなる空気極および／または燃料極を備えていることを特徴とする固体酸化物型燃料電池。

13. 請求の範囲8から11までのいずれかに記載の電極／電解質積層体を備えていることを特徴とする固体酸化物型燃料電池。

FIG. 1

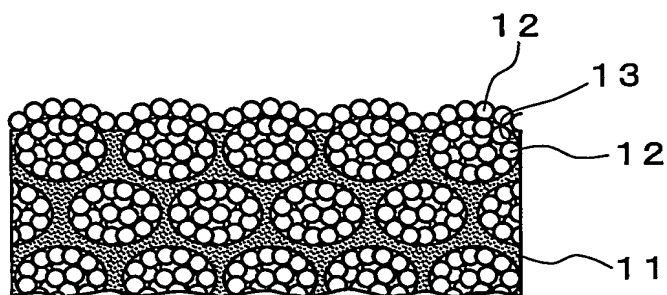


FIG. 2

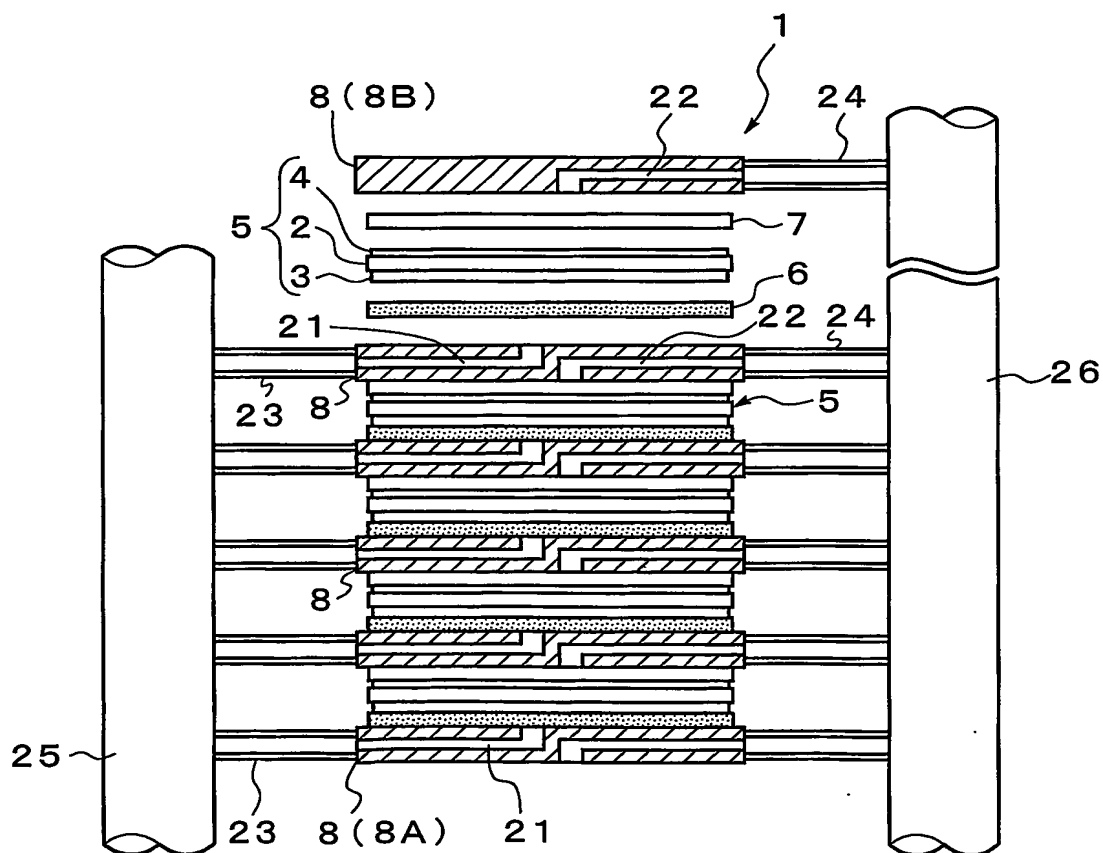


FIG. 3

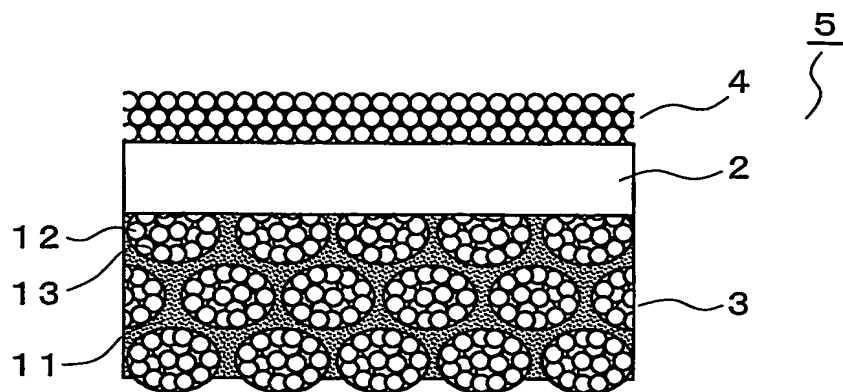


FIG. 4

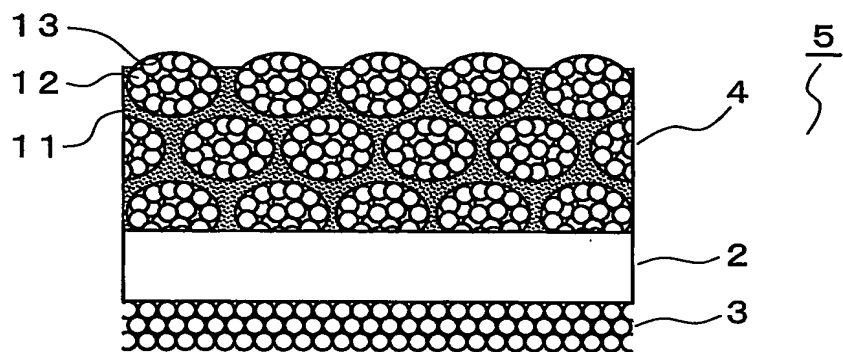
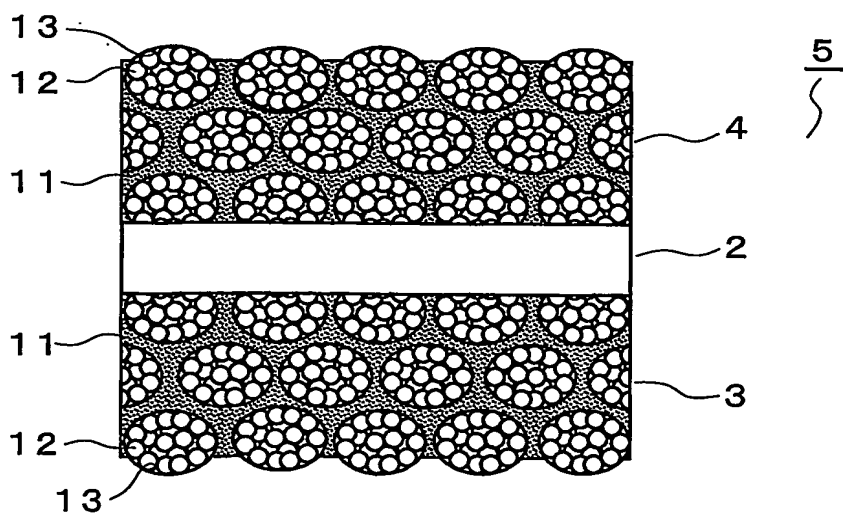


FIG. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01M4/86, H01M8/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01M4/86, H01M8/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-273675 A (Kyocera Corp.), 18 October, 1996 (18.10.96),	1, 3, 6, 8-9, 11-13
Y	Claims; Fig. 2 (Family: none)	2, 4, 5, 7, 10
X	JP 7-22056 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 24 January, 1995 (24.01.95),	1, 3, 6, 8-9, 11-13
Y	Full text (Family: none)	2, 4, 5, 7, 10
Y	DE 19963882 A1 (Mitsubishi Materials Corp.), 14 September, 2000 (14.09.00), Full text & JP 2000-200614 A Full text	2, 4, 5, 7, 10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 03 April, 2003 (03.04.03)		Date of mailing of the international search report 15 April, 2003 (15.04.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/86、H01M8/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/86、H01M8/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 8-273675 A (京セラ株式会社) 1996. 10. 18 【特許請求の範囲】、【図2】 (ファミリーなし)	1, 3, 6, 8-9, 11-13
Y		2, 4, 5, 7, 10
X	J P 7-22056 A (富士電機株式会社) 1995. 01. 24 全 文 (ファミリーなし)	1, 3, 6, 8-9, 11-13
Y		2, 4, 5, 7, 10
Y	DE 19963882 A1 (Mitsubishi Material s Corp.) 2000. 09. 14 全文 & J P 2000-200614 A 全文	2, 4, 5, 7, 10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 04. 03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之



4 X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3433

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.